

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006551

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-211856  
Filing date: 20 July 2004 (20.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 7 月 2 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 1 1 8 5 6

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 2 1 1 8 5 6  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社日本触媒

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	K0009798
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08F 8/00
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】	石▲崎▼ 邦彦
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】	足立 芳史
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】	植田 裕子
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】	和田 克之
【特許出願人】	
【識別番号】	000004628
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社日本触媒
【代表者】	柳田 浩
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	008291
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

酸基および／またはその塩含有不飽和単量体を架橋重合した吸水性樹脂の造粒粒子を含む粒子状吸水剤であって、下記（a）～（c）を満たす粒子状吸水剤。

（a）生理食塩水への無加圧下吸収倍率（CRC）が  $32\text{ g/g}$  以上

（b）質量平均粒子径（ $D_{50}$ ）が  $200\sim400\text{ }\mu\text{m}$

（c） $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子が  $0\sim5$  質量%

【請求項 2】

含水率が  $1\sim10$  質量%である、請求項 1 記載の粒子状吸水剤。

【請求項 3】

衝撃による質量平均粒子径低下率が  $5\sim30\%$  である、請求項 1 または 2 記載の粒子状吸水剤。

【請求項 4】

造粒による質量平均粒子径の上昇率が  $5\sim30\%$  である、請求項 1 ～ 3 記載の粒子状吸水剤。

【請求項 5】

前記吸水性樹脂は表面架橋されてなることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の粒子状吸水剤。

【請求項 6】

さらに（d） $90\sim100$  質量%が  $600\sim150\text{ }\mu\text{m}$  範囲にある、請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の粒子状吸水剤。

【請求項 7】

さらに（e）生理食塩水への  $1.9\text{ kPa}$  での加圧下吸収倍率が  $20\text{ g/g}$  以上である、請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の粒子状吸水剤。

【請求項 8】

さらに（f）生理食塩水へのボルテックス吸水速度が  $60$  秒以下である、請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の粒子状吸水剤。

【請求項 9】

さらに（g）吸湿ブロッキング率が  $0\sim20$  質量%である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の粒子状吸水剤。

【請求項 10】

さらに（h）粒度分布の対数標準偏差が  $0.20\sim0.40$  である、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の粒子状吸水剤。

【請求項 11】

さらに（j）生理食塩水での飽和膨潤後のゲルの嵩比重が  $0.80\sim1.0\text{ (g/cm}^3\text{)}$  の範囲にある、請求項 1 ～ 10 の何れかに記載の粒子状吸水剤。

【請求項 12】

前記吸水性樹脂以外に、キレート剤、消臭剤、多価金属塩、無機微粒子から選ばれる成分をさらに含む請求項 1 ～ 11 の何れかに記載の粒子状吸水剤。

【請求項 13】

糞、尿または血液の吸収性物品であって、請求項 1 ～ 12 の何れかに記載の粒子状吸水剤および親水性繊維を含んで成形された吸収体。

【請求項 14】

吸収体の厚みが  $0.1\sim5\text{ mm}$  の薄型である、請求項 13 記載の吸収体。

【請求項 15】

前記粒子状吸水剤および親水性繊維の合計質量に対して、前記粒子状吸水剤が、 $30\sim100$  質量%である、請求項 13 または請求項 14 記載の吸収体。

【請求項 16】

酸基および／またはその塩含有不飽和単量体を架橋重合した吸水性樹脂の造粒粒子を含む粒子状吸水剤の製造方法であって、

未中和アクリル酸および／またはその塩を単量体の主成分とする不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合する工程、

重合して得られた下記（a）～（c）を満たす架橋重合体粒子をさらに表面架橋する工程

（a）生理食塩水への無加圧下吸収倍率（CRC）が $32\text{ g/g}$ 以上

（b）質量平均粒子径（ $D_{50}$ ）が $150\sim380\text{ }\mu\text{m}$

（c） $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子が $0\sim8$ 質量%

および、表面架橋後にさらに、水を加えて含水率 $1\sim10$ 質量%を保ったまま加熱し、さらに、粉砕する造粒工程を含む、粒子状吸水剤の製造方法。

【請求項17】

請求項16に記載の粒子状吸水剤の製造方法であって、

架橋重合が、連鎖移動剤の存在下に架橋重合する工程、を含む、粒子状吸水剤の製造方法。

【請求項18】

請求項16に記載の粒子状吸水剤の製造方法であって、

架橋重合が、未中和アクリル酸を単量体の主成分とする濃度 $10\sim30$ 重量%の不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合する工程、

重合後に中和する工程、を含む、粒子状吸水剤の製造方法。

【請求項19】

請求項16に記載の粒子状吸水剤の製造方法であって、

重合時、重合後の表面架橋前、表面架橋時、表面架橋後のいずれかにキレート剤を添加する工程、を含む、粒子状吸水剤の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤に関する。さらに詳しくは、薄型紙オムツや薄型生理用ナプキンなどに用いられる吸収体用の粒子状吸水剤で、従来になく使用後も薄型のままで、かつ、優れた吸収能を発揮する粒子状吸水剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とした吸水性樹脂（粒子状吸水剤）およびパルプ等の親水性繊維が幅広く使用されている。上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉－アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体ケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、及びカチオン性モノマーの架橋重合体等が主原料として用いられている。

従来から上記の吸水性樹脂に望まれる吸水特性としては、体液等の水性液体に接した際の高い吸収倍率、優れた吸収速度、通液性、膨潤ゲルのゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引量等が唱えられ、特定物性に調整した粒子状吸水剤が提供されている。

このような吸水性樹脂は、体液などの水性液体に接した際に優れた吸液量や吸水速度、ゲル強度、ゲル通液性、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引力などに優れた物性を備えることが要求されている。さらに、近年は、非常に粒度分布が狭い吸水性樹脂粉末や、吸収倍率が高く水可溶分が少ない吸水性樹脂粉末が求められ、加圧下吸収倍率や加圧下通液性などの高いことが必須に求められるようになっている。

例えば、これら吸水性樹脂の諸物性を規定した多くのパラメーター特許や測定法も下記特許文献1～30のように出願されている。

特許文献1では、ゲル強度、可溶分、吸水倍率に優れた吸水性樹脂が提案されている。特許文献2では無加圧通液性、吸水速度、吸水倍率に優れた吸水性樹脂が提案されている。特定の粒度分布を規定した技術として特許文献3～6なども提案されている。また、各種荷重での加圧下吸水倍率に優れた吸水性樹脂やその測定法も多く提案され、加圧吸水倍率単独ないし他の物性との組み合わせた吸水性樹脂が特許文献7～16などが提案されている。

また、物性低下の耐衝撃性に優れた吸水性樹脂が特許文献17、18などに提案されている。粉塵量を規定した吸水性樹脂が特許文献19などに提案され、着色の少ない吸水性樹脂が特許文献20などに提案されている。耐尿性についてL-アスコルビン酸水溶液などへのゲル耐久性や吸水能に優れた吸水性樹脂が特許文献21、22で提案され、通気性に優れた吸水性樹脂が特許文献23で提案されている。残存モノマーの少ない吸水性樹脂が特許文献24に提案されている。

さらに特定の物性を持った吸水性樹脂が特定物性や構成ないしポリマー濃度の吸水性物品（おむつ）に好適であることが、特許文献25～30などに提案されている。

【0003】

これら多くの物性に着目されて開発されてきた吸水性樹脂（粒子状吸水剤）はこれらの物性をターゲットないしスペックしたものも製造され使用されてきてはいるが、これら特定物性（性能）をコントロールしても、いまだ紙おむつなどの実使用では十分な性能を発揮しているとは言い難いという問題があった。

【0004】

【特許文献1】 米国再発行特許32649号明細書

【特許文献2】 英国特許第2267094号B明細書

【特許文献3】 米国特許第5051259号明細書

【特許文献4】 米国特許第5 4 1 9 9 5 6号明細書  
【特許文献5】 米国特許第6 0 8 7 0 0 2号明細書  
【特許文献6】 欧州特許第0 6 2 9 4 4 1号明細書  
【特許文献7】 欧州特許第0 7 0 7 6 0 3号明細書  
【特許文献8】 欧州特許第0 7 1 2 6 5 9号明細書  
【特許文献9】 欧州特許第1 0 2 9 8 8 6号明細書  
【特許文献10】 米国特許第5 4 6 2 9 7 2号明細書  
【特許文献11】 米国特許第5 4 5 3 3 2 3号明細書  
【特許文献12】 米国特許第5 7 9 7 8 9 3号明細書  
【特許文献13】 米国特許第6 1 2 7 4 5 4号明細書  
【特許文献14】 米国特許第6 1 8 4 4 3 3号明細書  
【特許文献15】 米国特許第6 2 9 7 3 3 5号明細書  
【特許文献16】 米国再発行特許 R e 3 7 0 2 1号明細書  
【特許文献17】 米国特許第5 1 4 0 0 7 6号明細書  
【特許文献18】 米国特許第6 4 1 4 2 1 4 B 1号明細書  
【特許文献19】 米国特許第5 9 9 4 4 4 0号明細書  
【特許文献20】 米国特許第6 4 4 4 7 4 4号明細書  
【特許文献21】 米国特許第6 1 9 4 5 3 1号明細書  
【特許文献22】 欧州特許第0 9 4 0 1 4 8号明細書  
【特許文献23】 欧州特許第1 1 5 3 6 5 6号明細書  
【特許文献24】 欧州特許第0 6 0 5 2 1 5号明細書  
【特許文献25】 米国特許第5 1 4 7 3 4 3号明細書  
【特許文献26】 米国特許第5 1 4 9 3 3 5号明細書  
【特許文献27】 欧州特許第0 5 3 2 0 0 2号明細書  
【特許文献28】 米国特許第5 6 0 1 4 5 2号明細書  
【特許文献26】 米国特許第5 5 6 2 6 4 6号明細書  
【特許文献27】 米国特許第5 6 6 9 8 9 4号明細書  
【特許文献28】 米国特許第6 1 5 0 5 8 2号明細書  
【特許文献29】 国際公開第0 2 / 0 5 3 1 9 8号パンフレット  
【特許文献30】 欧州特許第0 9 3 7 7 3 9号明細書

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

##### 【0 0 0 5】

そこで、本発明の解決しようとする課題は、従来の数多くの物性（吸水速度、無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、ゲル強度、耐久性、可溶分、粒度など）に着目した吸水性樹脂（粒子状吸水剤）が開発され使用されてきたにもかかわらず、薄型吸収体において、これらの物性の制御ないし設計でも実使用で十分な性能を発揮できなかった粒子状吸水剤に関して、実使用で好適な薄型吸収体用の粒子状吸水剤を与えることである。

#### 【課題を解決するための手段】

##### 【0 0 0 6】

上記課題を解決すべく、薄型吸収体において、従来の吸水性樹脂（粒子状吸水剤）の問題点を鋭意検討した中で、吸水性樹脂（粒子状吸水剤）が、液吸収後（ゲル化後）、粒子が体積変化を起こすことに着目した。吸水性樹脂（粒子状吸水剤）は、液吸収後、体積が増加し、その結果、薄型吸収体全体の体積が変化する。薄型吸収体において、この体積変化が、一部偏っていたり、液吸収後、凸凹の形態になった場合、使用者に不快感を与えたり、新たに排出された液が、吸収体に液が吸収される前に、凸凹とした形状を伝い、漏れの原因となるという問題点、すなわち、液を吸収した後の粒子状吸水剤の体積が、吸収した液の体積以上に増加（変化）するため、従来の粒子状吸水剤は、薄型吸収体において、実使用で十分な性能を発揮できなかったことを見出した。

本発明は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明では、液吸収後の粒子状吸

水剤粒子の体積変化に注目し、吸水性樹脂の造粒粒子を含む粒子状吸水剤であって、特定の粒度、特定の吸収倍率の粒子状吸水剤が従来以上の優れた粒子状吸水剤であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、吸水性樹脂として架橋構造を有し、吸水性樹脂が造粒粒子を含むこと（好ましくは主成分とすること）、特定の無加圧下吸収倍率を有すること、特定の粒度分布および平均粒子径を有することで、薄型吸収体に最適に使用される吸水性樹脂（粒子状吸水剤）が得られ、上記課題が解決できることに想到した。

#### 【0007】

本発明の粒子状吸水剤は、酸基および／またはその塩含有不飽和単量体を架橋重合した吸水性樹脂の造粒粒子を含む粒子状吸水剤であって、下記（a）～（c）を満たす粒子状吸水剤。

（a）生理食塩水への無加圧下吸収倍率（CRC）が32 g/g以上

（b）質量平均粒子径（D50）が200～400 μm

（c）150 μm未満の粒子が0～5質量%で規定。

また、本発明の粒子状吸水剤の製造方法は、

未中和アクリル酸および／またはその塩を単量体の主成分とする不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合する工程、

重合して得られた下記（a）～（c）を満たす架橋重合体粒子をさらに表面架橋する工程

（a）生理食塩水への無加圧下吸収倍率（CRC）が32 g/g以上

（b）質量平均粒子径（D50）が150～380 μm

（c）150 μm未満の粒子が0～8質量%

および、表面架橋後にさらに、水を加えて含水率1～10質量%を保ったまま加熱し、さらに、粉砕する造粒工程を含む、ことを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

本発明の粒子状吸水剤によれば、薄型おむつなど薄型吸収性物品での実使用時、従来になく優れた吸収能を発揮する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0009】

以下、本発明の吸水性樹脂および粒子状吸水剤に使用する原料や反応条件等について説明する。

#### （1）吸水性樹脂

本発明の吸水性樹脂とは、ヒドロゲルを形成しうる水膨潤性水不溶性の架橋重合体のことであり、例えば、水膨潤性とはイオン交換水中において必須に自重の5倍以上、好ましくは50倍から1000倍という多量の水を吸収するものを指し、また、水不溶性とは水可溶分が50重量%以下、さらには後述の範囲のものを指す。なお、これらの測定法は実施例で規定する。

本発明では吸水性樹脂として、本発明を達成する上で、酸基および／またはその塩含有不飽和単量体を架橋重合した吸水性樹脂（架橋重合した構造である吸水性樹脂であれば良く、酸基および／またはその塩含有不飽和単量体を重合後に、架橋剤により架橋反応して得られる吸水性樹脂でも良い）が必須に用いられ、好ましくは、アクリル酸及び／又はその塩（中和物）を主成分とする不飽和単量体を重合・架橋することにより得られるポリアクリル酸部分中和物重合体が用いられる。

#### （2）粒子状吸水剤およびその製造方法

本発明で粒子状吸水剤とは吸水性樹脂を主成分とし、必要により少量の添加剤や水を含む、水性液体の吸収固化剤のことを指し、吸水性樹脂の含有量は全体の70～100質量%、好ましくは80～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%未満である。微量成分としては通常は水が主成分ないし必須とされ、さらには後述の添加剤が使用される。なお、水性液体としては、水に限らず、尿、血液、糞、廃液、湿気や蒸気、水、水と有機溶媒ないし無機溶媒の混合物、雨水、地下水など、水を含めば特定に制限されない。



が、好ましくは、尿、特に人尿の吸収固化剤とされる。

本発明の粒子状吸水剤の製造方法は、本発明の物性を満たせば特に問わないが、例えば、表面架橋前に特定粒度に制御して表面架橋した後さらに水を添加して加熱（硬化）する製法、より具体的には、下記の〈製法 1〉～〈製法 3〉で得ることができる。

#### 〈製法 1〉

未中和アクリル酸および／またはその塩を単量体の主成分とする不飽和単量体水溶液を架橋剤および連鎖移動剤の存在下に架橋重合したのち、特定の粒度に調整し、得られた特定吸収倍率の架橋重合体粒子を表面架橋後、水を加えて含水率 1 ～ 10 質量％を保ったまま加熱、粉碎する造粒工程を含む方法。

#### 〈製法 2〉

未中和アクリル酸を主成分とする特定濃度の不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合したのち、さらに中和し、特定の粒度に調整し、得られた特定吸収倍率の架橋重合体粒子を表面架橋後、水を加えて含水率 1 ～ 10 質量％を保ったまま加熱、粉碎する造粒工程を含む方法。

#### 〈製法 3〉

未中和アクリル酸および／またはその塩を単量体の主成分とする不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合したのち、特定の粒度に調整し、得られた特定吸収倍率の架橋重合体粒子を表面架橋後、水を加えて含水率 1 ～ 10 質量％を保ったまま加熱、粉碎する造粒工程を含み、その重合時、または表面架橋の前後ないし同時に、キレート剤を添加する方法。

以下、本発明の粒子状吸水剤の製造方法（製法 1 ～ 3）、さらには本発明の粒子状吸水剤について順次説明する。

#### （3）不飽和単量体

吸水性樹脂を構成する不飽和単量体（以下単に単量体と略す）としては、アクリル酸および／またはその塩を主成分として使用することが好ましいが、その他の単量体を併用してもよく、その他の単量体だけから吸水性樹脂を得てもよい。さらに使用される単量体としては、メタクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリロキシアルカンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルアセトアミド、（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソブチレン、ラウリル（メタ）アクリレート等の水溶性または疎水性不飽和単量体等を共重合成分とするものも含まれる。

本発明でアクリル酸（塩）以外の単量体を用いる場合、本発明を達成するため、該アクリル酸（塩）以外の単量体は、主成分として用いるアクリル酸及びその塩との合計量に対して、好ましくは 0 ～ 30 モル％、より好ましくは 0 ～ 10 モル％、最も好ましくは 0 ～ 5 モル％の割合である。

#### 【0010】

なお、単量体に酸基含有の不飽和単量体を使用する場合、その塩としてアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩が挙げられるが、得られる吸水性樹脂の性能、工業的入手の容易さ、安全性等の面からナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。

#### 【0011】

またアクリル酸などの酸基含有不飽和単量体は、物性面および pH 面から酸基が中和されることが好ましく、酸基の中和率は通常 20 ～ 100 モル％、さらには好ましくは 30 ～ 95 モル％、より好ましくは 40 ～ 80 モル％である。酸基の中和は単量体で行ってもよいし、製法 2 のように重合体で行ってもよいし、それらを併用しても良い。

#### （4）架橋性単量体（内部架橋剤）

本発明の吸水性樹脂は架橋重合体であって、その手法は架橋性単量体を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、物性面から好ましくは、一分子中に 2 個以上の重合性不飽

和基、2個以上の反応性基を有する架橋性単量体（吸水性樹脂の内部架橋剤とも言う）を共重合又は反応させる。なお、架橋重合体あることは、前記水不溶性であることでも規定される。

これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、N，N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチルロールプロバントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロバントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

#### 【0012】

これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。少なくとも1種または2種類以上の内部架橋剤を使用する場合には、最終的に得られる吸水性樹脂や粒子状吸水剤の吸収特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。

#### 【0013】

これら内部架橋剤の使用量は前記単量体（内部架橋剤を除く）に対して、好ましくは0.001～2モル%、より好ましくは0.005～0.5モル%、さらに好ましくは0.01～0.2モル%、特に好ましくは0.03～0.15モル%の範囲内とされる。上記内部架橋剤の使用量が0.001モル%よりも少ない場合、並びに、2モル%よりも多い場合には、十分な吸収特性が得られないおそれがある。

上記内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、上記内部架橋剤を、上記単量体の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または中和後に反応系に添加するようにすればよい。

#### （5）重合開始剤

本発明に用いられる吸水性樹脂を得るために上述の単量体を重合するに際して使用される開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酢酸カリウム、過酢酸ナトリウム、過炭酸カリウム、過炭酸ナトリウム、 $t$ -ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、2，2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩等のラジカル重合開始剤や、2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等の光重合開始剤を用いることができる。これら重合開始剤の使用量は物性面から0.001～2モル%、好ましくは0.01～0.1モル%（対全単量体）である。これらの重合開始剤が0.001モル%未満の場合には未反応の残存単量体が多くなり、一方重合開始剤が2モル%を超える場合には重合の制御が困難となるので好ましくない。

#### （6）重合方法および重合溶液（特に製法1および3）

本発明ではバルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、物性面から上記単量体を水溶液とすることによる、水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましい。単量体を水溶液とする場合の該水溶液（以下、単量体水溶液と称する）中の単量体の濃度は水溶液の温度や単量体によって決まり、特に限定されるものではないが、好ましくは10～70質量%、さらに好ましくは20～60質量%である。また、上記水溶液重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。重合後は必要により粉砕すればよい。

上記の重合を開始させる際には、前述の重合開始剤を使用して開始させる。また、前述重合開始剤の他にも紫外線や電子線、 $\gamma$ 線などの活性エネルギー線を単独あるいは重合開始剤と併用しても良い。重合開始時の温度は、使用する重合開始剤の種類にもよるが、15

～130℃の範囲が好ましく、20～120℃の範囲が好ましい。

なお、逆相懸濁重合とは、単量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させる重合法であり、例えば、米国特許4093776号、同4367323号、同4446261号、同4683274号、同5244735号などの米国特許に記載されている。水溶液重合は分散溶媒を用いずに単量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許4625001号、同4873299号、同4286082号、同4973632号、同4985518号、同5124416号、同5250640号、同5264495号、同5145906号、同5380808号などの米国特許や、欧州特許0811636号、同0955086号、同0922717号などの欧州特許に記載されている。これら重合法に例示の単量体や開始剤なども本発明では適用できる。

#### (7) その他の重合方法

##### (a) 未中和のカルボン酸基（アクリル酸）が主成分の重合（特に製法2）

前記(6)の重合方法は、通常、予め中和された酸基含有不飽和単量体で重合（中和重合法）されるが、本発明の製法2では、重合方法として、未中和の酸基含有不飽和単量体、特に未中和アクリル酸を主成分とされ、さらに重合後の酸基が中和、いわゆる酸重合&後中和法が適用される。

すなわち、本発明の製法2は、未中和アクリル酸を主成分とする特定濃度の不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合したのち、さらに中和し、特定の粒度に調整し、得られた特定吸収倍率の架橋重合体粒子をさらに表面架橋する方法であり、酸重合&後中和法が適用される。

製法2では、未中和アクリル酸が主成分、特に30～100モル%、さらには90～100モル%、特に100モル%の単量体からの架橋重合体についても、アルカリ金属塩を添加して部分的にアルカリ金属塩基とすることで本発明の吸水性樹脂として用いることが出来る。本重合方法により得られた吸水性樹脂を本発明の粒子状吸水剤として用いた場合、吸収能が高く、尿に対する安定性に優れた吸収体を得ることが可能になる。

上述の重合方法(6)と同様に、アクリル酸とともに必要により他の重合性単量体も使用することが出来る。具体的な他の重合性単量体、架橋性単量体（内部架橋剤）、重合開始剤の種類、添加量等詳細については、前記(3)(4)(5)記載の内容と同様である。製法2で溶媒を使用した場合の重合性単量体の濃度は特に限定は無いが、通常5～30質量%、好ましくは10～30質量%の低濃度で、重合開始温度が低温10～25℃の水溶液とされる。

製法2において、重合後の重合体は必須に中和される。得られた重合体中の酸基を中和して部分的にアルカリ金属塩基とするために使用されるアルカリ金属化合物としてはアルカリ金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなど）、アルカリ金属炭酸塩（炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムなど）などが挙げられる。得られる吸水性樹脂の性能、工業的入手の容易さ、安全性等の面からナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。本発明においては、重合体中の酸基の50～90モル%、好ましくは60～80モル%がアルカリ金属化合物との中和反応によりアルカリ金属塩に変換される。重合体をアルカリ金属化合物で中和する方法としては溶媒を使用して重合した場合、得られたゲル状重合体を約1cm<sup>3</sup>以下の小片に裁断しながらアルカリ金属化合物の水溶液を添加し、ゲルをさらにニーダーやミートチョッパーで混練する方法がある。また、本発明の粒子状吸水剤を得る上で、中和温度は50～100℃、さらには60～90℃であり、中和は米国特許6187872号の請求項1に記載の第一中和指数（粒子200個の中和度合いで規定）が10以下の均一さを示すことが好ましい。

##### (b) 連鎖移動剤添加（特に製法1）

本発明の製法1では、重合時に必須に連鎖移動剤が使用される。前述の前記不飽和単量体、内部架橋剤、重合開始剤に加えて水溶性連鎖移動剤を存在させて重合することで得られる吸水性樹脂を本発明の粒子状吸水剤として用いた場合、吸収能が高く、尿に対する安定性に優れる吸収体を得ることが可能になる。

本発明で重合に使用する水溶性連鎖移動剤としては、水または水溶性エチレン性不飽和単

量体に溶解するものであれば特に限定されず、チオール類、チオール酸類、2級アルコール類、アミン類、次亜リン酸塩類などを挙げることが出来る。具体的には、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、ドデシルメルカプタン、チオグリコール類、チオリンゴ酸、3-メルカプトプロピオン酸、イソプロパノール、次亜リン酸ナトリウム、蟻酸、およびそれらの塩類が使用され、これらの群から選ばれる1種または2種以上が用いられるが、その効果から次亜リン酸ナトリウムなどの次亜リン酸塩を用いることが好ましい。

水溶性連鎖移動剤の使用量は水溶性連鎖移動剤の種類や使用量、単量体水溶液の濃度にもよるが、全単量体に対して0.001~1モル%であり、好ましくは0.005~0.3モル%である。使用量が0.001モル%未満では、本発明に用いる内部架橋剤量では架橋密度が高く吸収倍率が低くなりすぎてこのましくない。また1モル%を超えて使用すると水可溶成分量が増加し、かえって安定性が低下するので好ましくない。

#### (8) 乾燥

上記架橋重合体は含水ゲル状架橋重合体であり、架橋重合体は、必要に応じてゲルで粉碎し、さらに乾燥される。乾燥は通常60℃~250℃、好ましくは100℃~220℃、より好ましくは120℃~200℃の温度範囲で行われる。乾燥時間は重合体の表面積、含水率、および乾燥機の種類に依存し、目的とする含水率になるよう選択される。

#### 【0014】

本発明に用いることのできる吸水性樹脂の含水率（吸水性樹脂に含まれる水分量で規定され、180℃で3時間の乾燥減量で測定される。）は特に限定されないが、室温でも流動性を示す粒子（粉末）であり、より好ましくは含水率が0.2~30質量%、さらに好ましくは0.3~15質量%、特に好ましくは0.5~10質量%の粉末状態である。含水率が高くなってしまうと、流動性が悪くなり製造し支障をきたすばかりか、吸水性樹脂が粉碎できなくなったり、特定の粒度分布に制御できなくなってしまう恐れがある。

用いられる乾燥方法としては、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、疎水性有機溶媒との共沸による脱水、高温の水蒸気を用いた高湿乾燥等目的の含水率となるように種々の方法を採用することができ、特に限定されるものではない。

前記の製法で得られた、本発明の吸水性樹脂は粉末として取り扱えるのであれば、球状、繊維状、棒状、略球状、扁平状、不定形状、造粒粒子状、多孔質構造を有する粒子等特に限定されるものではないが、粉碎工程を経て得られた不定形破砕状のものが好ましく使用できる。

#### (9) 粉碎・分級および粒度制御、ならびに吸収倍率

本発明の吸水性樹脂（架橋重合体）は、本発明の粒子状吸水剤を得るために、好ましくは粉末として特定の粒度に調整される。

本発明の吸水性樹脂（架橋重合体粒子）の粒径としては、本発明の粒子状吸水剤を得るために、質量平均粒子径が通常150~380 $\mu\text{m}$ 、好ましくは180~360 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは200~340 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは220~320 $\mu\text{m}$ に狭く制御され、かつ、150 $\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が、0~8質量%、好ましくは0~5質量%、より好ましくは0~2質量%に制御される。

また、本発明の吸水性樹脂は本発明の粒子状吸水剤を得るために、その嵩比重（JIS K-3362で規定）は好ましくは0.40~0.90 $\text{g}/\text{ml}$ 、より好ましくは0.50~0.80 $\text{g}/\text{ml}$ の範囲に調整される。また600~1500 $\mu\text{m}$ の間の粒子が全体の好ましくは90~100質量%、より好ましくは95~100質量%、さらに好ましくは98~100質量%とされる。粒度分布の対数標準偏差（ $\sigma$ ）は好ましくは0.20~0.50、より好ましくは0.20~0.45、特に好ましくは0.20~0.40とされる。

粒度調整は逆相懸濁重合のように粒子状で分散重合および分散乾燥させて調整してもよいが、通常、特に水溶液重合の場合、乾燥後に乾燥後に粉碎および分級されて、特定粒度に調整される。

なお、本発明で上記して得られた吸水性樹脂は上記粒度に調整されるが、好ましくは、表面架橋前の生理食塩水への無加圧下吸収倍率が32 $\text{g}/\text{g}$ 以上、より好ましくは35~7

0 g/g、さらに好ましくは40～65 g/g、特に好ましくは45～60 g/gとされる。吸収倍率の制御は内部架橋剤など、前述の重合条件や乾燥条件を制御して行えばよい。

#### (10) 表面架橋処理（特に製法1～3）

本発明で用いられる粒子状吸水剤は、好ましくは、前記製法1～3に代表されるように、特定の粒度に調整し、得られた特定吸収倍率の架橋重合体粒子をさらに表面架橋して得ることができる。本発明の吸収剤は、例えば、かかる表面架橋によってその吸収倍率(CRC)を低下、好ましくは表面架橋前の吸収倍率(CRC)の95～50%、さらには90～60%にまで低下させて得られる。なお、吸収倍率の低下は架橋剤の種類や量、反応温度や時間などで適宜調整すればよい。

本発明で用いることができる表面架橋剤としては、特に限定されないが、例えば、米国特許6228930号、同6071976号、同6254990号などに例示されている表面架橋剤を用いることができる。例えば、モノ、ジ、トリ、テトラまたはポリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,3,4-トリメチルー1,3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノールなどの多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテルやグリシドールなどのエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジアミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；2-オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン化合物；エチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネート化合物等が挙げられ、これらの1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明の効果を十分に発揮するためには、これらの表面架橋剤の中で多価アルコールを必須に用いることが好ましい。多価アルコールとしては、炭素数2～10のものが好ましく、炭素数3～8のものがより好ましい。

#### 【0015】

表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそれらの組み合わせ等にもよるが、吸水性樹脂に対して、0.001～10質量%の範囲内が好ましく、0.01～5質量%の範囲内がより好ましい。

#### 【0016】

本発明で表面架橋を行う場合には、水を用いることが好ましい。この際、使用される水の量は、使用する吸水性樹脂の含水率にもよるが、吸水性樹脂に対して0.5～20質量%の範囲内が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%の範囲内である。また、水以外に親水性有機溶媒を用いてもよい。親水性有機溶媒を用いる場合、その使用量は、吸水性樹脂に対して0～10質量%の範囲内が好ましく、より好ましくは0～5質量%の範囲内、さらに好ましくは0～3質量%の範囲内である。

#### 【0017】

本発明において表面架橋を行う場合には、水及び／または親水性有機溶媒と表面架橋剤とを予め混合した後、次いで、その水溶液を吸水性樹脂に噴霧あるいは滴下混合する方法が好ましく、噴霧する方法がより好ましい。噴霧される液滴の大きさは、平均粒子径で0.1～300  $\mu$ mの範囲内が好ましく、0.1～200  $\mu$ mの範囲がより好ましい。

#### 【0018】

吸水性樹脂前駆体と該表面架橋剤、水や親水性有機溶媒を混合する際に用いられる混合装置としては両者を均一にかつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが好ましい。上記の混合装置としては例えば、円筒型混合機、二重壁円錐混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリー型混合機、双腕型ニーダー、粉碎型ニーダー、回転式混合機、気流型混合機、タービュライザー、バッチ式レディゲミキサ

一、連続式レディゲミキサー等が好適である。

#### 【0019】

表面架橋剤を混合後の吸水性樹脂は加熱処理されることが好ましい。加熱温度（熱媒温度または材料温度）は、好ましくは100～250℃の範囲内、より好ましくは150～250℃の範囲内であり、加熱時間は、1分～2時間の範囲内が好ましい。加熱温度と加熱時間の組み合わせの好適例としては、180℃で0.1～1.5時間、200℃で0.1～1時間である。

#### （11）造粒

本発明の粒子状吸水剤を得るために、前記表面処理された後、水を加えて含水率1～10質量%を保ったまま加熱し、必要により粉砕する造粒工程を含み、粉末として特定の粒度に調整される。

加える水の中に、後述するキレート剤、植物成分、抗菌剤、水溶性高分子、無機塩などを含んでもよい。含有量は、水溶液の濃度が、0.001～50質量%の範囲である。

本発明の粒子状吸水剤の粒径としては、本発明の粒子状吸水剤を得るために、質量平均粒子径が通常200～400 $\mu$ m、好ましくは225～380 $\mu$ m、より好ましくは250～350 $\mu$ mに狭く制御され、かつ、150 $\mu$ m未満の粒子の割合が、0～5質量%、好ましくは0～2質量%、より好ましくは0～1質量%に制御される。

また、本発明の造粒工程において、造粒によって得られた本発明の粒子状吸水剤の質量平均粒子径は、本発明の吸水性樹脂（架橋重合体粒子）の質量平均粒子径に対して、好ましくは5～30%、より好ましくは7～25%、さらに好ましくは9～20%の上昇率に制御される。

上記で得られる造粒粒子の質量割合は、粒子状吸水剤の好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上、さらに特に好ましくは50質量%以上、最も好ましくは70質量%と主成分であることが好ましい。

さらに、本発明の粒子状吸水剤を得るために、その嵩比重（JIS K-3362で規定）は好ましくは0.40～0.90g/ml、より好ましくは0.50～0.80g/mlの範囲に調整される。また600～150 $\mu$ mの間の粒子が全体の好ましくは90～100質量%、より好ましくは95～100質量%、さらに好ましくは98～100質量%とされる。粒度分布の対数標準偏差（ $\sigma$ ）は好ましくは0.20～0.50、より好ましくは0.20～0.45、特に好ましくは0.20～0.40とされる。

#### 【0020】

本発明において造粒は、水、または、その水溶液を吸水性樹脂に噴霧あるいは滴下混合する方法が好ましく、噴霧する方法がより好ましい。噴霧される液滴の大きさは、平均粒子径で0.1～300 $\mu$ mの範囲内が好ましく、0.1～200 $\mu$ mの範囲がより好ましい。

造粒する際に用いられる造粒装置としては、大きな混合力を備えていることが好ましい。上記の造粒装置としては例えば、円筒型混合機、二重壁円錐混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリー型混合機、双腕型ニーダー、粉砕型ニーダー、回転式混合機、気流型混合機、タービュライザー、バッチ式レディゲミキサー、連続式レディゲミキサー等が好適である。

水、または、その水溶液を混合後の加熱処理されることが好ましい。造粒率や造粒強度から、加熱処理時には含水率（180℃で3時間の乾燥減量で規定）が好ましくは1～10重量%、より好ましくは2～8重量%、さらには2.5～6重量%を保ったまま加熱される。加熱には熱風などの熱媒が使用され、加熱温度（熱媒温度または材料温度）は、好ましくは、40～120℃の範囲内、より好ましくは50～100℃の範囲内であり、加熱時間は、1分～2時間の範囲内が好ましい。加熱温度と加熱時間の組み合わせの好適例としては、60℃で0.1～1.5時間、100℃で0.1～1時間である。加熱と水添加は同一の装置で行なってもよく、別の装置で行なってもよく、また、加熱は温度や含水率が制御できるのなら、攪拌してもよく、静置（無攪拌）でもよいが、好ましくは静置（無攪拌）によって硬化（弱いブロック状）とされる。好ましくは、加熱には水を添加した吸

水性樹脂を1～100cm、さらには5～80cm、特に10～70cm程度に積層して加熱することで、硬化すればよい。硬化された吸水性樹脂は次いで粉碎、好ましくはさらに分級することで、目的とする本発明の造粒物を得ることができる。

かかる本発明の造粒ではバインダーとして水のみまたは水を主成分（60～100％）したのちに加熱して硬化されるため、安全であるだけでなく、実使用時には造粒が適度に破壊され、後述の衝撃により質量平均低下率を本発明の範囲に制御でき、優れた吸収体を与える。

#### （12）キレート剤の添加（特に製法3）

本発明の粒子状吸水剤にキレート剤、特に多価カルボン酸およびその塩を配合することが出来る。

特に、本発明の製法3は、未中和アクリル酸および／またはその塩を単量体の主成分とする不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合したのち、特定の粒度に調整し、得られた特定吸収倍率の架橋重合体粒子をさらに表面架橋し、その重合時、または表面架橋の前後ないし同時に、キレート剤を添加する方法であり、発明の粒子状吸水剤は製法3としてキレート剤を添加することで得ることもできる。

本発明の粒子状吸水剤に用いることが出来るキレート剤としては、好ましくは、FeやCuに対するイオン封鎖能やキレート能が高いキレート剤、具体的にはFeイオンに対する安定度定数が10以上、好ましくは20以上のキレート剤が好ましく、さらに好ましくは、アミノ多価カルボン酸およびその塩、特に好ましくは、カルボキシル基を3個以上有するアミノカルボン酸およびその塩である。

これら多価カルボン酸は具体的には、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレンテトラアミンヘキサ酢酸、シクロヘキサン-1,2-ジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルジアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酢酸、N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸、N-アルケニル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸、およびこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩が挙げられる。中でも、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレンテトラアミンヘキサ酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸およびその塩が最も好ましい。

本発明においてキレート剤、特にアミノ多価カルボン酸の使用量は、主成分である吸水性樹脂100重量部に対して微量成分、通常0.00001～10重量部、好ましくは0.0001～1重量部である。使用量が10重量部を超えると、使用に見合う効果が得られず不経済になるばかりか、吸収量の低下するなどの問題が生じる。また、0.00001重量部よりも少ないと十分な添加効果が得られない。

#### （13）その他添加剤

本発明ではさらに、上記したキレート剤以外にも、下記の（A）植物成分、（B）有機酸の多価金属塩、（C）無機微粒子（（D）複合含水酸化物を含む）等を微量成分として添加し、これにより本発明の粒子状吸水剤に種々の機能を付与させることも出来る。

これら（A）～（D）および（E）の添加剤の使用量は、目的や付加機能によっても異なるが、通常、その1種類の添加量として、吸水性樹脂100重量部に対して0～10重量部、好ましくは0.001～5重量部、さらに好ましくは0.002～3重量部の範囲である。通常、0.001重量部より少ないと十分な効果や付加機能が得られず、10重量部以上の場合には添加量に見合った効果が得られないか、吸収性能の低下を招くことがある。

#### （A）植物成分

本発明にかかる粒子状吸水剤は、消臭性を発揮させるために、上記量で植物成分を配合することが出来る。本発明において用いることが出来る植物成分は、好ましくは、ポリフェノール、フラボンおよびその類、カフェインから選ばれる少なくとも1種の化合物がタンニン、タンニン酸、五倍子、没食子および没食子酸から選ばれるすくなくとも一種である。



本発明において用いることのできる植物成分を含んだ植物としては、例えば、ツバキ科の植物ではツバキ、ヒカサキ、モッコクなどが挙げられ、イネ科の植物ではイネ、ササ、竹、トウモロコシ、麦などが挙げられ、アカネ科の植物ではコーヒーなどが挙げられる。

#### 【0022】

本発明において用いることのできる植物成分の形態としては植物から抽出したエキス（精油）、植物自体（植物粉末）、植物加工業や食物加工業における製造工程で副生する植物滓および抽出滓などが挙げられるが、特に限定されない。

#### （B）多価金属塩

本発明にかかる粒子状吸水剤は、粉体流動性の向上、吸湿時のブロッキング防止のために上記量で多価金属塩、特に有機酸の多価金属塩を配合することが出来る。

用いられる有機酸の多価金属塩や混合方法は、例えば、出願番号PCT/2004/JP1355に例示されており、本発明に用いることのできる炭素数が分子内に7個以上の有機酸多価金属塩とは、脂肪酸、石油酸、高分子酸等のアルカリ金属塩以外の金属塩からなる。

該有機酸多価金属塩を構成する有機酸としては、カプロン酸、オクチル酸、オクチン酸、デカン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の長鎖または分枝の脂肪酸、安息香酸、ミリスチシン酸、ナフテン酸、ナフトエ酸、ナフトキシ酢酸等の石油酸、ポリ（メタ）アクリル酸やポリスルホン酸等の高分子酸が例示できるが、分子内にカルボキシル基を有する有機酸であることが好ましく、より好ましくはカプロン酸、オクチル酸、オクチン酸、デカン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、牛脂肪酸やヒマシ硬化脂肪酸等の脂肪酸である。さらに好ましくは分子内に不飽和結合を有しない脂肪酸で、例えばカプロン酸、オクチル酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸である。最も好ましくは、炭素数が分子内に12個以上の分子内に不飽和結合を有しない長鎖脂肪酸で例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸である。

#### （C）無機微粒子

本発明にかかる粒子状吸水剤は、吸湿時のブロッキング防止のために無機微粒子、特に水不溶性無機微粒子を配合することが出来る。本発明に使用される無機粉末としては、具体的には例えば、二酸化珪素や酸化チタン等の金属酸化物、天然ゼオライトや合成ゼオライト等の珪酸（塩）、カオリン、タルク、クレー、ベントナイト等が挙げられる。このうち二酸化珪素および珪酸（塩）がより好ましく、コールターカウンター法により測定された平均粒子径が0.001～200μmの二酸化珪素および珪酸（塩）がさらに好ましい。

#### （D）複合含水酸化物

本発明にかかる粒子状吸水剤は、優れた吸湿流動性（吸水性樹脂または粒子状吸水剤が吸湿した後の粉体の流動性）を示し、さらに、優れた消臭性能を発揮させるために亜鉛と珪素、または、亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物（例えば、特願2003-280373号に例示）を配合することが出来る。

#### （E）その他

抗菌剤、水溶性高分子、水不溶性高分子、水、有機微粒子など、その他添加剤は特に本発明の粒子状吸水剤が得られる限り、その添加は任意である。

#### （14）本発明の粒子状吸水剤

上記製法1～3などを製法の一例とする本発明の粒子状吸水剤は、従来にない新規な性能を示す新規な粒子状吸水剤である。

すなわち、本発明の粒子状吸水剤は、酸基および／またはその塩含有不飽和単量体を架橋重合した吸水性樹脂の造粒粒子を含む粒子状吸水剤であって、下記（a）～（c）を満たす粒子状吸水剤。

（a）生理食塩水への無加圧下吸収倍率（CRC）が32g/g以上

（b）質量平均粒子径（D50）が200～400μm

（c）150μm未満の粒子が0～5質量%



本発明の粒子状吸水剤は（b）質量平均粒子径（ $D_{50}$ ）が通常 $180 \sim 420 \mu\text{m}$ 、好ましくは $200 \sim 400 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $225 \sim 380 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $250 \sim 350 \mu\text{m}$ に狭く制御され、かつ、（c） $150 \mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が、 $0 \sim 5$ 質量%、好ましくは $0 \sim 2$ 質量%、より好ましくは $0 \sim 1$ 質量%に制御される。粒度調整は、表面架橋前に粒度が制御され、また、表面架橋後に粉碎および分級、造粒されて特定粒度にされる。粒度がこれらから外れると、おむつに使用した場合、本発明の効果を示さない。

本発明の（a）無加圧下吸収倍率（CRC）は $32 \text{ g/g}$ 以上、より好ましくは $35 \sim 70 \text{ g/g}$ 、さらに好ましくは $40 \sim 65 \text{ g/g}$ 、特に好ましくは $45 \sim 60 \text{ g/g}$ とされる。吸収倍率がこれらから外れると、おむつに使用した場合、高物性を示さない。

（15）本発明の粒子状吸水剤のその他の特性

（e）加圧下吸収倍率

本発明の粒子状吸水剤は、 $0.90$ 質量%塩化ナトリウム水溶液に対する荷重が $1.9 \text{ kPa}$ の圧力下（荷重下）での加圧下吸収倍率が好ましくは $20 \text{ g/g}$ 以上、より好ましくは $25 \text{ g/g}$ 以上、さらに好ましくは $30 \text{ g/g}$ 以上、特に好ましくは $35 \text{ g/g}$ 以上である。加圧下吸収倍率が $20 \text{ g/g}$ よりも小さいと、本発明の効果が発揮できない恐れがある。なお、上限は特に問わないが、製造の困難によるコストアップから $60 \text{ g/g}$ 程度で十分である場合もある。

（d） $600 \sim 150 \mu\text{m}$ の粒子、（h）対数標準偏差

本発明の粒子状吸水剤は嵩比重（JIS K-3362で規定）は好ましくは $0.40 \sim 0.90 \text{ g/ml}$ 、より好ましくは $0.50 \sim 0.80 \text{ g/ml}$ の範囲に調整される。また（d） $600 \sim 150 \mu\text{m}$ の間の粒子が全体の好ましくは $90 \sim 100$ 質量%、より好ましくは $95 \sim 100$ 質量%、さらに好ましくは $98 \sim 100$ 質量%とされる。粒度分布の（h）対数標準偏差（ $\sigma$ ）は好ましくは $0.20 \sim 0.50$ 、より好ましくは $0.20 \sim 0.45$ 、特に好ましくは $0.20 \sim 0.40$ とされる。これらから外れると、薄型吸収体に使用した場合、本発明の効果を示さない場合がある。

（f）ボルテックス吸収速度

本発明の粒子状吸水剤の吸収速度は $60$ 秒以下、好ましくは $1 \sim 55$ 秒、より好ましくは $2 \sim 50$ 秒である。吸収速度が $60$ 秒を超える場合、オムツ等の吸収体に吸水性樹脂を使用した場合に十分な吸収能力を発揮しない場合もある。

（g）吸湿ブロッキング率

本発明の粒子状吸水剤は、後述の実施例に記載する吸湿ブロッキング率が低いため、粉体取り扱い性に優れたものである。吸湿ブロッキング率は好ましくは $0 \sim 30$ 質量%以下、より好ましくは $0 \sim 20$ 質量%、さらに好ましくは $0 \sim 10$ 質量%、特に好ましくは $0 \sim 5$ 質量%である。吸湿ブロッキング率が $30$ 質量%より大きい場合は、例えばオムツなどを製造する場合、粉体の流動性が悪くなるためオムツの製造が困難になるなどの弊害がある。これら吸湿ブロッキング率は前記の添加剤の使用で達成される。

（i）衝撃による質量平均粒子径低下率

本発明の粒子状吸水剤は、後述の実施例に記載する衝撃による質量平均粒子径低下率が $5 \sim 20$ %、より好ましくは $7 \sim 18$ %、さらに好ましくは $9 \sim 16$ %の範囲である。衝撃による質量平均粒子径低下率が $20$ %より大きい場合は、例えばオムツなどを製造する場合、造粒粒子が壊れ、オムツ製造時に悪影響を及ぼす吸水性樹脂の微粉量が増加したり、吸収体作成時に、親水性繊維間に均一に分散させることができない、また、吸収体からの抜け落ちが生じ、粒子状吸水剤を所望の量を保持させることができない。質量平均粒子径低下率が $5$ %より小さい場合は、液吸収後の粒子状吸水剤の体積変化が大きくなり、液吸収した薄型吸収体が、一部偏ったり、液吸収後、凸凹の形態になるなどの弊害がある。

（j）生理食塩水での飽和膨潤後のゲルの嵩比重

本発明の粒子状吸水剤は、後述の実施例に記載する生理食塩水での飽和膨潤後のゲルの嵩比重が $0.80 \sim 1.0 (\text{g/cm}^3)$ 、好ましくは $0.85 \sim 1.0 (\text{g/cm}^3)$ 、より好ましくは $0.90 \sim 1.0 (\text{g/cm}^3)$ 、特に好ましくは $0.95 \sim 1.0 (\text{g/cm}^3)$

／ $\text{cm}^3$  ) の範囲にある。飽和膨潤後のゲルの嵩比重が、 $0.80$  より小さい場合は、液吸収後の粒子状吸水剤の体積変化が大きくなり、液吸収した薄型吸収体が、一部偏ったり、液吸収後、凸凹の形態になるなどの弊害がある。

#### (16) 吸収物品

本発明の粒子状吸水剤の用途は特定に限定されないが、好ましくは、薄型吸収体および薄型吸収性物品に使用される。

##### 【0023】

本発明の薄型吸収体は、上記の粒子状吸水剤を用いて得られる。なお、本発明で薄型吸収体とは、粒子状吸水剤と親水性繊維と主成分して成型された吸収材とのことであり、本発明の吸収体は、粒子状吸水剤と親水性繊維との合計質量に対する粒子状吸水剤の含有量（コア濃度）は好ましくは $30 \sim 100$  質量％、さらには好ましくは $35 \sim 100$  質量％、特に好ましくは $40 \sim 100$  質量％である。

##### 【0024】

また、本発明の薄型吸収体は、吸収体の厚みが $0.1 \sim 5 \text{ mm}$  の薄型である。

##### 【0025】

更に本発明の薄型吸収性物品は、上記した本発明の薄型吸収体、液透過性を有する表面シート、及び液不透過性を有する背面シートを備える吸収性物品である。

本発明の薄型吸収性物品の製造方法は、例えば繊維基材と粒子状吸水剤とをブレンドないしサンドイッチすることで吸収体（吸収コア）を作成し、吸収コアを液透過性を有する基材（表面シート）と液不透過性を有する基材（背面シート）でサンドイッチして、必要に応じて、弾性部材、拡散層、粘着テープ等を装備することで、吸収性物品、特に大人用紙オムツや生理用ナプキンとすればよい。かかる吸収体は密度 $0.06 \sim 0.50 \text{ g/cc}$ 、坪量 $0.01 \sim 0.20 \text{ g/cm}^2$  の範囲に圧縮成形される。なお、用いられる繊維基材としては、親水性繊維、例えば、粉砕された木材パルプ、その他、コットンリントーや架橋セルロース繊維、レーヨン、綿、羊毛、アセテート、ビニロン等を例示できる。好ましくはそれらをエアレイドしたものである。

##### 【0026】

本発明の粒子状吸水剤は優れた吸収特性を示すものである。このような薄型吸収性物品としては、具体的には、近年成長の著しい大人用紙オムツをはじめ、子供用オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パッド等の衛生材料等が挙げられ、それらに特に限定されるものではないが、吸収性物品の中に存在する粒子状吸水剤が漏れ量も少なく、使用感およびドライ感が著しいことにより、装着している本人、介護の人々の負担を大きく低減することができる。

#### 【実施例】

##### 【0027】

以下に本発明の実施例と比較例を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

なお、吸水性樹脂、粒子状吸水剤（以下、粒子状吸水剤の略称）、吸収性物品の諸性能は以下の方法で測定した。また実施例において使用される電気機器はすべて $100 \text{ V}$ 、 $60 \text{ Hz}$  の条件で使用した。さらに、吸水性樹脂、粒子状吸水剤、吸収性物品は、特に指定がない限り、 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50\% \text{ RH}$  の条件下で使用した。また、生理食塩水として $0.90$  質量％塩化ナトリウム水溶液を用いた。

##### 【0028】

また、比較として市販品の吸水性樹脂やおむつ、おむつの吸水性樹脂で比較試験する際、流通過程で吸湿している場合、適宜、減圧乾燥（例、 $60 \sim 80^\circ\text{C}$  で $16$  時間程度）して吸水性樹脂の含水率を平衡（ $5$  質量％前後、 $2 \sim 8$  質量％）にまで乾燥したのちに比較すればよい。

##### 【0029】

(a) 生理生理食塩水（ $0.90$  質量％塩化ナトリウム水溶液）に対する無加圧下吸収倍率（ $\text{CRC/Centrifuge Retension Capacity}$ ）

吸水性樹脂（または粒子状吸水剤）0.20gを不織布製の袋（60mm×85mm）に均一に入れ、25±2℃に調温した生理食塩水中に浸漬した。30分後に袋を引き上げ、遠心分離機（株式会社コクサン製、型式H-122小型遠心分離機）を用いて250G（250×9.81m/s<sup>2</sup>）で3分間水切りを行った後、袋の質量W<sub>2</sub>（g）を測定した。また、吸水性樹脂（または粒子状吸水剤）を用いないで同様の操作を行い、そのときの質量W<sub>1</sub>（g）を測定した。そして、これら質量W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>から、次式に従って、吸収倍率（g/g）を算出した。

#### 【0030】

無加圧下吸収倍率（g/g）＝（（質量W<sub>2</sub>（g）－質量W<sub>1</sub>（g））／吸水性樹脂（または粒子状吸水剤）の質量（g））－1

（b）生理食塩水に対する1.9kPaでの加圧下吸収倍率

400メッシュのステンレス製金網（目の大きさ38μm）を円筒断面の一辺（底）に溶着させた内径60mmのプラスチック製支持円筒の底の金網上に、吸水性樹脂（または粒子状吸水剤）0.900gを均一に散布し、その上に外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との壁面に隙間が生じずかつ上下の動きは妨げられないピストン（cover plate）を載置し、支持円筒と吸水性樹脂（または粒子状吸水剤）とピストンの質量W<sub>3</sub>（g）を測定した。このピストン上に、吸水性樹脂（または粒子状吸水剤）に対して、ピストンを含め1.9kPaの荷重を均一に加えることができるように調整された荷重を載置し、測定装置一式を完成させた。直径150mmのペトリ皿の内側に直径90mm、厚さ5mmのガラスフィルターを置き、25±2℃に調温した生理食塩水をガラスフィルターの上部面と同レベルになるように加えた。その上に直径9cmの濾紙（トーヨー濾紙（株）製、No.2）を1枚載せて表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除いた。

#### 【0031】

上記測定装置一式を上記湿った濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させた。液面がガラスフィルターの上部から低下したら液を追加し、液面レベルを一定に保った。1時間後に測定装置一式を持ち上げ、荷重を取り除いた質量W<sub>4</sub>（g）（支持円筒と膨潤した吸水性樹脂（または粒子状吸水剤）とピストンの質量）を再測定した。そして、これら質量W<sub>3</sub>、W<sub>4</sub>から、次式に従って加圧下吸収倍率（g/g）を算出した。

#### 【0032】

加圧下吸収倍率（g/g）＝（質量W<sub>4</sub>（g）－質量W<sub>3</sub>（g））／吸水性樹脂（または粒子状吸水剤）の質量（g）

（c）質量（重量）平均粒子径（D<sub>50</sub>）、対数標準偏差（σ<sub>g</sub>）および粒子径150μm未満の重量百分率

吸水性樹脂ないし粒子状吸水剤を、850μm、710μm、600μm、500μm、425μm、300μm、212μm、150μm、106μm、45μmのJIS標準ふるいで分級篩い分けし、粒子径150μm未満の重量百分率を実測するとともに、各粒度の残留百分率Rを対数確率紙にプロットした。これにより、R＝50重量%に相当する粒径を重量平均粒子径（D<sub>50</sub>）として読み取った。また、対数標準偏差（σ<sub>g</sub>）は下記の式で表され、σ<sub>g</sub>の値が小さいほど粒度分布が狭いことを意味する。

$$\sigma_g = 0.5 \times \ln(X_2/X_1)$$

（X<sub>1</sub>はR＝84.1質量%、X<sub>2</sub>は15.9質量%の時のそれぞれの粒径）

なお、分級篩い分けは、吸水性樹脂（ないし粒子状吸水剤）10.00gを上記目開きのJIS標準ふるい（The IIDA TESTING SIEVE：内径80mm）に仕込み、ロータップ型ふるい振盪機（（株）飯田製作所製、ES-65型ふるい振盪機）により5分間分級した。

なお、質量平均粒子径（D<sub>50</sub>）とは、米国特許5051259号公報などにあるように一定目開きの標準ふるいで粒子全体の50質量%に対応する標準ふるいの粒子径のことである。

#### 【0033】

#### (d) 吸収速度評価 (Vortex法)

予め調整された0.90質量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)に1000質量部に食品添加物である食用青色1号0.02重量部を添加し、液温30℃に調整した。その生理食塩水50mlを100mlビーカーに計り取り、長さ40mmで太さ8mmの円筒型攪拌子で600rpmで攪拌する中に、後述する実施例または比較例で得られた吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)2.0gを投入し、吸収速度(秒)を測定した。終点は、JIS K 7224「高吸水性樹脂の吸水速度試験方法 解説」に記載されている基準に準じ、吸水性樹脂が生理食塩水を吸液してスターラーチップを試験液で覆うまでの時間を吸収速度(秒)として測定した。

#### 【0034】

#### (e) 吸湿ブロッキング率(質量%)

後述する吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)2gを底面の直径52mm、高さ22mmのアルミニウムカップの底に均一に散布し、あらかじめ25℃、相対湿度90%に調整した恒温恒湿器(タバイエスベック製PLATIOOUS LUCIFER PL-2G)にすばやく入れ、60分間放置した。その後、吸湿した吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)を直径7.5cm、目開き2000μmのJIS標準ふるいに移す。この時、吸湿した吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)がアルミカップに強固に付着し、ふるいに移せない場合は、吸湿しブロッキングを起こした状態の吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)を、できるだけ崩さないように注意しながら剥がし取ってふるいに移す。これをすぐに、振動分級器(IIDA SIEVE SHAKER、TYPE:ES-65型、SER.No.0501)により8秒間ふるい、ふるい上に残存した吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)の重量W5(g)およびふるいを通過した吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)の重量W6(g)を測定した。

吸湿ブロッキング率(質量%) = 重量W5(g) / (重量W5(g) + 重量W6(g)) × 100

により吸湿ブロッキング率(質量%)を算出した。吸湿ブロッキング率が低いほど、吸湿流動性に優れており、粉体の取り扱い性等が向上する。

#### (f) 衝撃による質量平均粒子径低下率

後述する吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)30.0gを玉径6mmのガラスビーズ10.0gとともに内容積125gの容器(山村硝子株式会社製マヨネーズ瓶、商品名A-29:米国特許6071976号図12・容器41参照)に入れ、容器を閉めた後、分散機(株式会社東洋精機製作所製、No488試験用分散機:米国特許6071976号図14)に備え付け、該分散機を用いて100V/60Hzで振動速度回転数750c.p.mの振動を10分間与えた。衝撃を与えた後、質量(重量)平均粒子径(D50)を前記手法により測定した。また、衝撃を与える前の吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)についても、あらかじめ質量(重量)平均粒子径(D50)を測定した。

衝撃による質量平均粒子径低下率(%) = 衝撃を与えた後のD50 / 衝撃を与える前のD50 × 100

により、衝撃による質量平均粒子径低下率を算出した。

#### (g) 生理食塩水での飽和膨潤後のゲルの嵩比重(g/cm<sup>3</sup>)

400メッシュのステンレス製金網(目の大きさ38μm)を円筒断面の一辺(底)に溶着させた内径60mm、高さ20mmのプラスチック製支持円筒の底の金網上に、吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)3.0gを均一に散布し、1.5lの生理食塩水が入った容器(2リットルのガラスビーカー:(株)相互理化学硝子製作所社製、TOP CAT.No.501)に、の中に支持円筒を浸漬させた。30分放置後、生理食塩水が入った容器から、飽和膨潤した吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)が入った支持円筒取り出し、400メッシュのステンレス製金網の面を、キムタオル4つ折りワイパー(株式会社クレシア製、シートサイズ38.0x33.0cm、製品番号61000)を5枚重ね(質量約50g)上に3分間放置し水切り、すなわち、吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)が吸収していない生理食塩水を除去した。膨潤した吸水性樹脂(または粒子状吸水剤)に、支

持円筒内の上部から重りを111g載せ3分間放置した。膨潤ゲルの高さ（厚み）を測定し、支持円筒の底面積から、ゲルの体積（V1）cm<sup>3</sup>を算出した。また、膨潤ゲルの質量（重量W7）gも測定した。

#### 【0035】

飽和膨潤後のゲルの嵩比重（g/cm<sup>3</sup>）＝ 重量W7（g）/ゲルの体積（V1）× 100

により、飽和膨潤後のゲルの嵩比重を算出した。

飽和膨潤後のゲルの嵩比重が、1.0（g/cm<sup>3</sup>）により近いほうが、液吸収後の粒子状吸水剤の体積変化が小さくなり、液吸収した薄型吸収体が、一部偏ったり、液吸収後、凸凹の形態になるなどの弊害がなくなる。

#### 【0036】

##### （h）吸収体性能評価

後述する吸水性樹脂（または粒子状吸水剤）を、吸収体として性能評価するために吸収体を作成し戻り量評価を行った。

#### 【0037】

まず、評価用の吸収体の作成方法を以下に示した。

#### 【0038】

後述する吸水性樹脂（または粒子状吸水剤）1質量部と、木材粉砕パルプ2質量部とを、ミキサーを用いて乾式混合した。次いで、得られた混合物を、400メッシュ（目の大きさ38μm）に形成されたワイヤースクリーン上に広げ、直径90mmφの大きさのウェブに成形した。さらに、このウェブを圧力196.14kPa（2kgf/cm<sup>2</sup>）で1分間プレスすることにより、坪量が約0.05g/cm<sup>2</sup>の評価用吸収体を得た。

#### 【0039】

続いて、10分戻り量評価の方法を以下に示した。

#### 【0040】

内径90mmφのSUS製シャーレの底に上記評価用吸収体、その上に直径90mmφの不織布を敷いた。続いて生理食塩水（0.9質量%の塩化ナトリウム水溶液）30mlを該不織布の上から注ぎ、無荷重の状態で10分間吸液させた。その後、予め総重量（W7（g））を測定した外径90mmφの濾紙（トーヨー濾紙（株）製、No.2）30枚と、外径90mmφで上記吸収体、不織布および濾紙に均一に荷重がかかるピストンとおもり（ピストンとおもりの総和が20kg）を濾紙上に置き、5分間荷重をかけて上記濾紙に液の戻り分を吸液させた。その後、30枚の濾紙の重量（W8（g））測定し、以下の計算式から10分戻り量を測定した。

#### 【0041】

10分戻り量（g）＝W8（g）－W7（g）

##### （i）吸収体の厚み評価

吸収体の厚みは、吸収体に荷重0.5kPaをかけた状態での厚みを測定した。

#### 【0042】

##### 〔参考例1〕

75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g（単量体濃度38質量%）に、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数9）2.5gを溶解し反応液とした。次いで、シグマ型羽根を2本有する内容積10Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウムの10質量%水溶液29.8g及びL-アスコルビン酸の1質量%水溶液1.5gを添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。重合開始後17分で重合ピーク温度86℃を示し、重合を開始して60分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は約1～4mmの粒子に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を50メッシュ（目の大きさ300μm）の金網上に広げ、160℃で60分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物をロールミルを用いて粉砕し、さらに

目開き 500  $\mu\text{m}$  の金網で分級、調合することにより、不定形破砕状の架橋重合体粉末 (a) を得た。

次いで、得られた架橋重合体粉末 (a) 100 質量部に、プロピレングリコール 0.5 質量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.03 質量部と、1,4-ブタンジオール 0.3 質量部と、水 2.7 質量部とからなる表面架橋剤 3.53 質量部を混合した。上記の混合物を 195℃ で 45 分間加熱処理することにより吸水性樹脂 (1) を得た。  
〔参考例 2〕

75 モル % の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 5500 g (単量体濃度 38 質量 %) に、ポリエチレングリコールジアクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 9) 8.6 g を溶解し反応液とした。次に、この反応液を参考例 1 と同様に脱気したのち、参考例 1 の反応器に、上記反応液を供給し、反応液を 30℃ に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウムの 10 質量 % 水溶液 29.8 g 及び L-アスコルビン酸の 1 質量 % 水溶液 1.5 g を添加したところ、およそ 1 分後に重合が開始した。重合開始後 17 分で重合ピーク温度 86℃ を示し、重合を開始して 60 分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は約 1~4 mm の粒子に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を 50 メッシュ (目の大きさは 300  $\mu\text{m}$ ) の金網上に広げ、160℃ で 60 分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物をロールミルを用いて粉砕し、さらに目開き 850  $\mu\text{m}$  の金網で分級、調合することにより、不定形破砕状の架橋重合体粉末 (b) を得た。

次いで、得られた架橋重合体粉末 (b) 100 質量部に、プロピレングリコール 0.5 質量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.03 質量部と、1,4-ブタンジオール 0.3 質量部と、水 2.7 質量部とからなる表面架橋剤 3.53 質量部を混合した。上記の混合物を 210℃ で 35 分間加熱処理することにより吸水性樹脂 (2) を得た。  
〔参考例 3〕

75 モル % の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 5500 g (単量体濃度 38 質量 %) に、ポリエチレングリコールジアクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 9) 4.3 g を溶解し反応液とした。次に、この反応液を参考例 1 と同様に脱気したのち、参考例 1 の反応器に、上記反応液を供給し、反応液を 30℃ に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウムの 10 質量 % 水溶液 29.8 g 及び L-アスコルビン酸の 1 質量 % 水溶液 1.5 g を添加したところ、およそ 1 分後に重合が開始した。重合開始後 17 分で重合ピーク温度 86℃ を示し、重合を開始して 60 分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は約 1~4 mm の粒子に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を 50 メッシュ (目の大きさは 300  $\mu\text{m}$ ) の金網上に広げ、160℃ で 60 分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物をロールミルを用いて粉砕し、さらに目開き 425  $\mu\text{m}$  の金網で分級、調合することにより、不定形破砕状の架橋重合体粉末 (c) を得た。

次いで、得られた架橋重合体粉末 (c) 100 質量部に、プロピレングリコール 0.5 質量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.03 質量部と、1,4-ブタンジオール 0.3 質量部と、水 2.7 質量部とからなる表面架橋剤 3.53 質量部を混合した。上記の混合物を 210℃ で 35 分間加熱処理することにより吸水性樹脂 (3) を得た。

#### 【0043】

##### 〔実施例 1〕

参考例 1 で得られた吸水性樹脂 (1) 100 質量部に、水 4 質量部を噴霧混合した。得られた混合物を 60℃ で 1 時間硬化し、粒子状吸水剤 (1) を得た。粒子状吸水剤 (1) の無加圧下吸水倍率、1.9 kPa での加圧下吸水倍率、吸収速度評価、粒度分布、吸湿ブロッキング率、衝撃による質量平均粒子径低下率、生理食塩水での飽和膨潤後のゲルの嵩比重を表 1、表 2 に示した。

##### 〔実施例 2〕

参考例 1 で得られた吸水性樹脂 (1) 100 質量部に、ジエチレントリアミン 5 酢酸ナトリウム水溶液を 5 質量部、ジエチレントリアミン 5 酢酸ナトリウムが吸水性樹脂 (1)

に対して100ppmとなるように噴霧混合した。得られた混合物を60℃で1時間硬化し、粒子状吸水剤(2)を得た。粒子状吸水剤(2)を実施例1と同様に評価し、結果を表1、表2に示した。

【0044】

〔実施例3〕

実施例1で得られた粒子状吸水剤(1)100質量部に微粒子状のステアリン酸カルシウム(関東化学株式会社製)0.3質量部を添加・混合(ドライブレンド)して、粒子状吸水剤(3)を得た。得られた粒子状吸水剤(3)の粒度分布を測定したところほとんど変わっておらず、質量平均粒子径(D50)、対数標準偏差( $\sigma$ )および粒子径150 $\mu$ m未満の重量百分率は、混合前の粒子状吸水剤(1)と同じ値を示した。その他の物性を、実施例1と同様に、粒子状吸水剤(3)を評価し、結果を表1、表2に示した。

【0045】

〔実施例4〕

参考例3で得られた吸水性樹脂(3)100質量部に、水4.5質量部を噴霧混合した。得られた混合物を60℃で1時間硬化することにより得られた粒子状吸水剤100質量部に微粒子状の二酸化ケイ素(商品名・アエロジル200)0.3質量部を添加・混合(ドライブレンド)して、粒子状吸水剤(4)を得た。粒子状吸水剤(4)の無加圧下吸水倍率、1.9kPaでの加圧下吸水倍率、吸収速度評価、粒度分布、吸湿ブロッキング率、衝撃による質量平均粒子径低下率、生理食塩水での飽和膨潤後のゲルの嵩比重を表1、表2に示した。

【0046】

〔比較例1〕

参考例2で得られた吸水性樹脂(2)を比較用粒子状吸水剤(1)とした。比較用粒子状吸水剤(1)を実施例1と同様に評価し、結果を表1、表2に示した。

【0047】

〔実施例5〕

実施例1で得られた粒子状吸水剤(1)を吸収体として性能評価するために上記(h)吸収体性能評価の方法に従って評価用吸収体(1)を作成した。評価用吸収体の厚さは4mmであった。得られた評価用吸収体(1)の10分戻り量を測定、また、液吸収後の吸収体の状態を観察した。結果を表3に示した。

【0048】

〔実施例6～8〕

実施例5で用いた粒子状吸水剤(1)を、実施例2～4で得られた粒子状吸水剤(2)～(4)に変更することにより、評価用吸収体(2)～(4)をそれぞれ得た。それぞれの評価用吸収体の厚さは4mmであった。得られた評価用吸収体(2)～(4)の戻り量評価、および、液吸収後の吸収体の状態を観察した。結果を表3に示した。

【0049】

〔比較例2〕

実施例1で用いた粒子状吸水剤(1)を、比較例1で得られた比較用粒子状吸水剤(1)に変更することにより、比較評価用吸収体(1)を得た。比較評価用吸収体(1)の厚さは6mmであった。得られた比較評価用吸収体(1)の戻り量評価、および、液吸収後の吸収体の状態を観察した。結果を表3に示した。

【0050】

	粒子状吸水剤	無加圧下吸収倍率 (g/g)	1.9KPaでの 加圧下吸収倍率 (g/g)	吸収速度 (sec.)	吸湿ブロッキング 率 (%)	衝撃による質量平 均粒子径低下率 (%)	飽和膨潤後のゲル の嵩比重 (g/cm <sup>3</sup> )
実施例 1	粒子状吸水剤(1)	42	35	32	50	9	0.98
実施例 2	粒子状吸水剤(2)	42	35	32	50	9	0.98
実施例 3	粒子状吸水剤(3)	42	35	42	0	7	0.99
実施例 4	粒子状吸水剤(4)	37	28	30	0	15	0.88
比較例 1	比較用粒子状吸水剤(1)	29	28	65	70	0	0.79



	吸水性樹脂 および粒子状吸水剤	850 $\mu\text{m}$ 以上 (質量%)	710 $\mu\text{m}$ 以上 850 $\mu\text{m}$ 未満 (質量%)	600 $\mu\text{m}$ 以上 710 $\mu\text{m}$ 未満 (質量%)	500 $\mu\text{m}$ 以上 600 $\mu\text{m}$ 未満 (質量%)	425 $\mu\text{m}$ 以上 500 $\mu\text{m}$ 未満 (質量%)	300 $\mu\text{m}$ 以上 425 $\mu\text{m}$ 未満 (質量%)	212 $\mu\text{m}$ 以上 300 $\mu\text{m}$ 未満 (質量%)	150 $\mu\text{m}$ 以上 212 $\mu\text{m}$ 未満 (質量%)	45 $\mu\text{m}$ 以上 150 $\mu\text{m}$ 未満 (質量%)	45 $\mu\text{m}$ 未満 (質量%)
参考例1	吸水性樹脂(1)	0	0	0	0.3	5	43	26	19	6	0.7
参考例2	吸水性樹脂(2)	0	1	20	25	14	23	12	3	2	0.0
参考例3	吸水性樹脂(3)	0	0	0	0	1	35	32	24	7	1.0
実施例1	粒子状吸水剤(1)	0	0	0	4	11	45	20	16	4	0.1
実施例2	粒子状吸水剤(2)	0	0	0	4	13	44	19	17	3	0.0
実施例3	粒子状吸水剤(3)	0	0	0	4	11	45	20	16	4	0.1
実施例4	粒子状吸水剤(4)	0	0	0	1	8	44	23	21	3	0.1
比較例1	比較用粒子状吸水剤(1)	0	1	20	25	14	23	12	3	2	0.0

	吸水性樹脂 および粒子状吸水剤	質量平均粒子 径 D50( $\mu\text{m}$ )	対数標準偏差 ( $\sigma\zeta$ )
参考例1	吸水性樹脂(1)	294	0.351
参考例2	吸水性樹脂(2)	477	0.369
参考例3	吸水性樹脂(3)	258	0.329
実施例1	粒子状吸水剤(1)	321	0.373
実施例2	粒子状吸水剤(2)	325	0.379
実施例3	粒子状吸水剤(3)	321	0.373
実施例4	粒子状吸水剤(4)	306	0.349
比較例1	比較用粒子状吸水剤(1)	477	0.369

	吸収体	使用した粒子状吸水剤	10分戻り量 (g)	液吸収後の吸収体の状態
実施例5	評価用吸収体(1)	粒子状吸水剤(1)	3	吸収体に凸凹なし
実施例6	評価用吸収体(2)	粒子状吸水剤(2)	3	吸収体に凸凹なし
実施例7	評価用吸収体(3)	粒子状吸水剤(3)	5	吸収体に凸凹なし
実施例8	評価用吸収体(4)	粒子状吸水剤(4)	5	吸収体に凸凹なし
比較例2	比較評価用吸収体(1)	比較用粒子状吸水剤(1)	12	吸収体に凸凹あり

本発明の粒子状吸水剤は、表 1、2 にあるように、粒度も制御され、吸収倍率も高く、生理食塩水での飽和膨潤後のゲルの嵩比重も大きい。

かかる本発明の粒子状吸水剤は、吸収速度にも優れ、必要により粉体流動性の向上、吸湿時のブロッキング防止のための添加剤を添加することで、表 2 にあるように、高いブロッキング防止性能をも示す。

本発明の粒子状吸水剤は、表 3 に示されたように、戻り量の少ない薄型吸収体を与え、さらに、比較例 1 のような吸収体のように液吸収後の吸収体が液吸収状態の偏りが生じ凸凹になることもないため、使用感も良好で、かつ、安定した高性能の吸収性物品（おむつ）を与える。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 4 】

本発明により得られた粒子状吸水剤は、造粒粒子を含んだ吸水性樹脂で、特定の粒度分布に制御されており、オムツなどの薄型吸収体に使用した場合、従来の吸収体に比べ、非常に優れた吸収性能と使用感をもった吸収体を提供することが出来るという効果を奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の解決しようとする課題は、従来の数多くの物性（吸水速度、無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、ゲル強度、耐久性、可溶分、粒度など）に着目した吸水性樹脂（粒子状吸水剤）が開発され使用されてきたにもかかわらず、薄型吸収体において、これらの物性の制御ないし設計でも実使用で十分な性能を発揮できなかった粒子状吸水剤に関して、実使用で好適な薄型吸収体用の粒子状吸水剤を与えることである。

【解決手段】

本発明は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明では、液吸収後の粒子状吸水剤粒子の体積変化に注目し、吸水性樹脂の造粒粒子を含む粒子状吸水剤であって、特定の無加圧下吸収倍率を有すること、特定の粒度分布および平均粒子径を有することで、薄型吸収体に最適に使用される吸水性樹脂（粒子状吸水剤）が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 4 6 2 8

20001206

住所変更

5 9 3 1 4 6 9 6 9

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

株式会社日本触媒